

## 활석을 이용한 사포나이트의 수열합성

### Hydrothermal Synthesis of Saponite from Talc

배 인 국 (In-Kook Bae)<sup>1,\*</sup> · 장 영 남 (Young-Nam Jang)<sup>1</sup> · 채 수 천 (Soo-Chun Chae)<sup>1</sup> ·  
류 경 원 (Kyoung-Won Ryu)<sup>2</sup> · 최 상 훈 (Sang-Hoon Choi)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 자원활용소재연구부,

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division,  
Deajeon 305-350, Korea)

<sup>2</sup>충북대학교 지구환경과학과

(Chungbuk University, Department of Earth and Environmental Sciences, Cheongju 361-763, Korea)

**요약:** 삼팔면체형의 스멕타이트계 사포나이트(saponite)를 천연 광물질인 활석을 이용하여 수열법에 의해 합성하였다. 출발물질은 활석에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 공기중에서 800 °C로 가열한 후, 화학양론적 조성에 맞게  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  금속염 수용액을 첨가하였고, pH는 7~12 범위 내로  $\text{NH}_4\text{OH}$  수용액에 의해 조절하여 제조하였다. 수열반응 조건은 약 1리터의 수열반응 용기에서 230 °C, 압력은 25~75  $\text{kgf/cm}^2$ 의 범위 내에서 10~60시간이었다. 실험결과, 반응온도 및 회전속도를 230 °C와 180 rpm으로 고정시킨 수열조건 하에서 반응시간, 반응압력, pH 조건을 각각 40시간, 25  $\text{kgf/cm}^2$ , 약 10으로 하였을 때, 그리고, 화학조성을 화학양론적 조성에 필요한  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 양보다 200% 과량 추가하였을 때, 양호한 사포나이트가 합성되었다. 또한 압력을 75  $\text{kgf/cm}^2$ 까지 증가시켜도 결정도에 미치는 영향은 미미하였으며, 반응시간이 길수록 더 좋은 결정도를 나타냈다.

**주요어:** 수열합성, 사포나이트, 활석, 스멕타이트, 합성변수

**ABSTRACT:** Saponite was synthesized from talc by hydrothermal method. The starting material was prepared by adding  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solution to the talc powder, which was previously activated in air at 800 °C together with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . The alkalinity of the solution was controlled by  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution. The autoclaving was carried out in the closed stainless steel vessel (about 1 liter) for 40 hours under the pressure of 25  $\text{kgf/cm}^2$  at 230 °C. The characterization of the reaction product shows that saponite was crystallized successfully. After the experimental results, pressure was not sensitive parameter in the range of 25~75  $\text{kgf/cm}^2$ , but longer reaction time results in better crystallinity.

**Key words:** hydrothermal synthesis, saponite, talc, smectite, synthetic parameter

\*교신저자: bae@kigam.re.kr

## 서 언

스멕타이트는 결정구조상의 팔면체 자리 내에 금속이온들에 의해 채워진 정도에 따라 크게 이팔면체형과 삼팔면체형으로 나누어지며, 층간 양이온의 종류에 따라 Na-형 및 Ca-형으로 분류된다 (Bailey, 1980; Klopogge, *et al.*, 1999). Ca-형에 비해 Na-형 스멕타이트는 팽윤성, 양이온 교환, 층간개재(intercalation), 콜로이드 형성, 겔 형성 및 층간화합물 형성 등의 기능이 우수하여, 오래 전부터 다양한 산업분야에서 폭넓게 사용되어 왔다. 천연에서 이팔면체형 중에 몬모릴로나이트(montmorillonite)를 주성분으로 하는 벤토나이트(bentonite)는 굴착용 니수, 주형접결제, 농약증량제, 토목용 및 유기 스멕타이트 등의 용도로 사용된다(日本粘土學會編, 1987).

합성 스멕타이트는 주로 삼팔면체형이며, Mesoporous 다공체, 친유성 스멕타이트, 층간개재 기능을 이용한 고준위 방사선 폐기물의 처리기술 등에 이용되며(Saiki, 1997, 鳥居一雄, 1996), 합성 스멕타이트의 기능을 응용한 새로운 기능성 소재를 창출할 수 있는 잠재력을 가지고 있다.

스멕타이트는 상술한 바와 같은 특성을 가지므로 여러 분야에서 활용되고 있는 중요한 재료이다. 그러나, 천연에서 산출되는 스멕타이트는 산지별로 특성이 다르고, 불순물 함유 등에 의해 안정적인 품질을 얻을 수가 없다. 따라서, 최종제품의 고품질화, 고기능화에서의 대응이 곤란한 경우가 많고, 또한 양질의 천연 스멕타이트의 매장량은 한정되어 있다. 일반적으로 천연 스멕타이트를 정제하는 방법에는 수과처리가 있지만, 정제비용을 상승하는 데는 상당한 경비를 요하는 경우가 많다. 이런 까닭에 특이한 기능성을 갖는 스멕타이트계 점토광물의 안정적 공급과 스멕타이트의 각종 기능향상 및 고순도화를 목적으로 하여, Granquist 등 (1960) 및 Neumann 등 (1971)에 의해 스멕타이트의 합성연구가 개시되었다.

스멕타이트 합성연구는 주로 비교적 저온 및 저압하에서 수열합성에 의해 이루어지는 헥토라이트(hectorite), 사포나이트 및 스티벤사이트(stevensite)에 대해 다양한 방법으로 수행되어 왔다. 특히 천연 광물질을 출발물질로 사용한 연구 중에는 활석을 이용한 헥토나이트 합성(Orleman, 1972)과 palygorskite (Golden, *et al.*, 1985; Golden and Dixon, 1990)를 이용한 사포나이트 합성

연구가 수행된 바 있지만, 활석을 이용한 사포나이트 합성에 관한 연구는 현재까지 전혀 이루어지지 않았다.

활석( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )은 구조상 사면체층과 팔면체층이 2:1로 존재하는 삼팔면체형 층상 광물로, 삼팔면체형 스멕타이트인 사포나이트와 화학조성 및 결정구조가 유사하므로 출발물질로서 유리하다고 판단하였다. 또한, 사포나이트는 고기능성 재료로서 향후 많은 응용이 기대되므로, 본 연구에서는 활석을 이용하여 사포나이트를 합성하고자 하였다.

## 실험방법

### 수열합성 방법

원료물질인 활석은 일신활석 광산에서 구한 시료를 사용하였다. 활석을 활성화하기 위해  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 화학양론적 조성보다 200~400% 정도 과량으로 첨가하여 800 °C에서 4시간 동안 가열하였다. 이와는 별도로  $\text{NH}_4\text{OH}$  10 ml를 100 ml의 물에 희석시킨 후,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액을 완만한 속도로 첨가하면서 교반하면 금속염 수용액은 겔 상태로 변화한다. 1시간 교반한 다음, 활성화시킨 활석을 금속염 겔에 넣고 다시 1시간 교반하고,  $\text{NH}_4\text{OH}$  혹은  $\text{HCl}$ 를 첨가하여 pH가 7~12 정도가 되도록 조절함으로써 출발물질을 제조하였다.

위와 같이 제조된 출발물질은 약 12시간 동안 상온에서 숙성하여 교반기가 부착된 스텐레스제 수열반응용기(autoclave)에 넣고 (Fig. 1), 온도는 230 °C, 회전속도는 180 rpm, 압력은 25~75 kgf/cm<sup>2</sup>의 범위 내에서 10~60시간 동안 반응시켰다. 이 때 수열반응기의 용량은 약 1리터였으며 충전률은 80~92%이었다. 반응종료 후, 상온에서 냉각하여 반응 결과물의 pH를 측정하고, 세척 및 건조하였다(Fig. 2).

### 분석방법

광물 동정을 위하여 흑연 단색광 장치가 부착된 X-선 회절분석기(X'pert MPD, Philips사)를 사용하였고, 사용전압 40 kV, 사용전류 25 mA 및 주사 속도 0.02의 조건에서 분석하였다.

열분석에 사용한 기기는 일본 Shimadzu사 TA

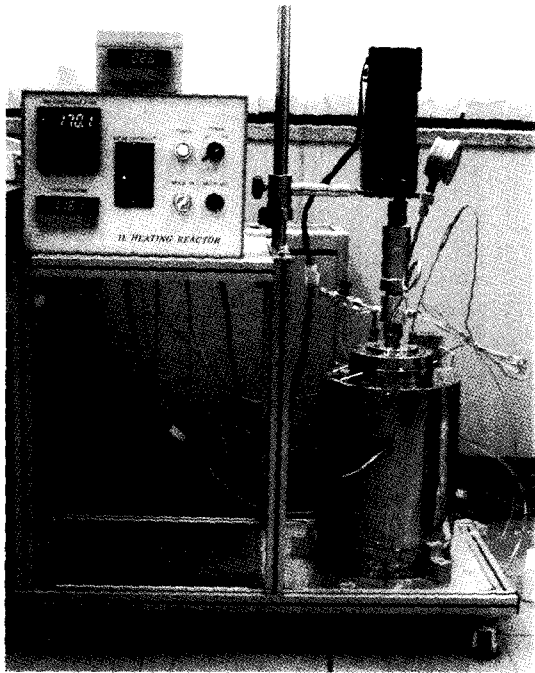


Fig. 1. The apparatus of hydrothermal synthesis used in this work.

50 WSI 중 DTA (Differential Thermal Analysis) 50과 TGA (Thermo-Gravimetric Analysis) 50이었다. DTA 및 TGA 모두는  $N_2$  기체(50 l/min) 하에서 수행하였으며, 승온속도는 각각  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 와  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다.

#### 활석의 활성화

활석은 상압 및 상온에서 안정한 광물이므로 활성화 과정을 통하여 사포나이트 형성에 필요한 온도와 압력조건을 최대한 낮출 필요가 있는 것으로 판단되었다. 활성화하는 방법으로 가열 혹은 파쇄하는 물리적인 방법과 NaOH 및  $Na_2CO_3$ 의 알칼리를 첨가하는 화학적인 방법이 고려되었으며, 본 연구에서는 두 가지 방법을 병행하여 시도하였다.

첫 번째 방법으로 활석을 가열처리하였다. 열처리하기 위한 기초자료를 수집하기 위해 열분석을 수행하였다(Fig. 4). DTA 분석결과,  $558\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $709\text{ }^\circ\text{C}$  및  $920\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 흡열피크가 나타났는데,  $558\text{ }^\circ\text{C}$  및  $709\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 소규모 흡열피크는 수분이탈과 관련된 것이며  $920\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 대규모

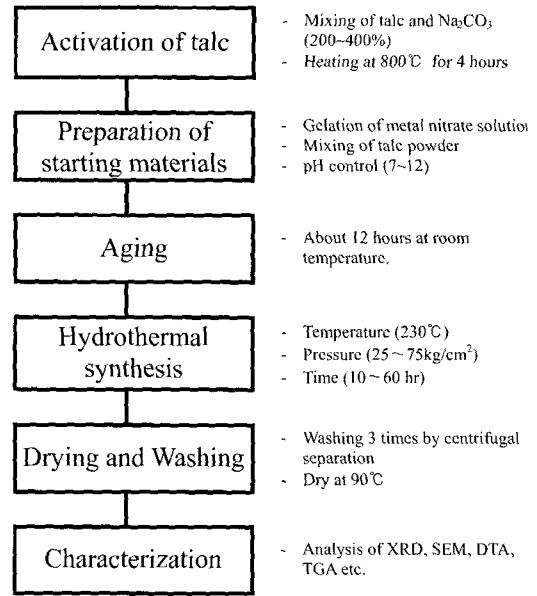


Fig. 2. Experimental procedure for synthetic saponite using talc.

흡열피크는 분해반응과 관련된 것으로 해석하였다(Deer *et al.*, 1981). 한편, TGA 분석에서는  $607\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1.5%,  $729\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2.5%,  $1041\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6.7%의 중량이 3차에 걸쳐 감소되었다. 따라서, 열분석 결과를 토대로, 활석에 Mg-사포나이트의 화학양론적 조성에 필요한  $Na_2O$ 의 양보다 약 200%를 첨가하여 혼합된 시료를 1차 중량감소를 나타내는  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 부터  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 까지  $100\text{ }^\circ\text{C}$  간격으로 공기 중에서 가열처리를 하여, X-선 패턴의 변화를 관찰하였다(Fig. 5). 혼합시료를 가열온도가  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 일 때, 거의 무정형에 가깝게 나타났으며, 그 이상의 온도에서는 엔스테타이트( $MgSiO_3$ , enstatite) 및 포스터라이트(forsterite,  $Mg_2SiO_4$ ) 상이 출현하고 점차 결정도가 증가하였다. 또한, 순수한 활석에 대한 DTA 결과와 비교할 때, 화학양론적 조성에 필요한  $Na_2O$ 의 양보다 약 200%를 첨가하면 분해반응점이 약  $100\text{ }^\circ\text{C}$  정도 하강하는 결과를 초래하는 것으로 해석이 가능하다. 활석의 열처리는  $800\text{ }^\circ\text{C}$  이하가 가장 적절하였고, 활석으로부터 분해된 엔스테타이트 피크의 강도가 가장 약한 온도가 활성화 온도로서 적당하다고 판단되었다.  $Na_2CO_3$ 의 첨가하는 이유는 Na-사포나이트 형성에 유리하도록  $Na^+$ 를 공급하여 주며, 또한  $Na_2CO_3$ 를 첨가함으로써  $920\text{ }^\circ\text{C}$ 에서

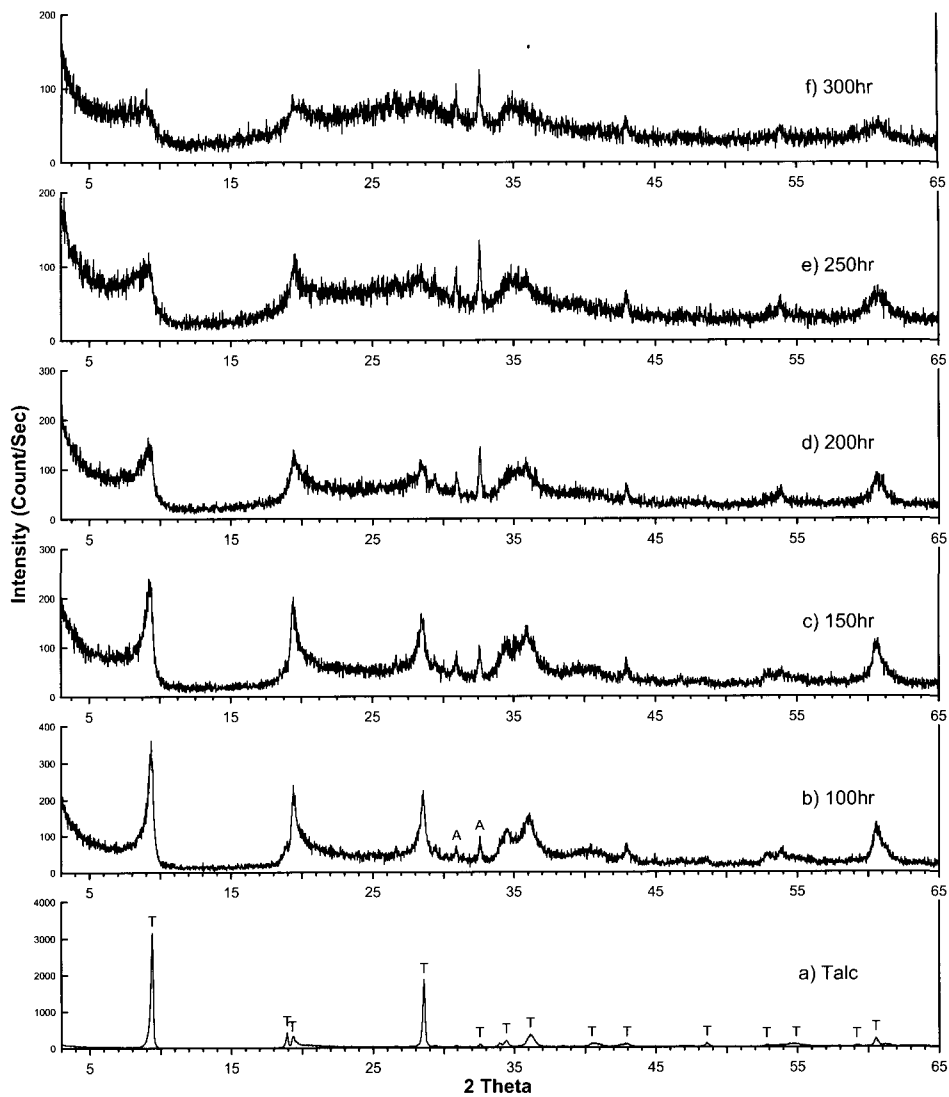


Fig. 3. XRD patterns showing the degradation of talc depending on milling time (T: talc, A: corundum).

의 전이반응 온도를 낮출 수 있기 때문이었다.

두 번째 방법으로, 파쇄하는 방법에 의해 활성화도를 시도하였다. 활석에 Mg-사포나이트의 화학양론적 조성에 필요한  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 양만큼  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하고, 볼밀(ball mill)에서 100시간부터 50시간씩 증가시키면서 활석의 변환과정을 XRD 분석을 통하여 관찰하였다(Fig. 3). 파쇄시간이 증가함에 따라, 활석의 피크 강도가 점차 약하게 되어 250시간 이상에서는 거의 무정형에 가까운 회절패턴을 나타내었으며 열처리 결과와는 달리

엔스테타이트와 포스테라이트가 형성되지 않았다. 따라서, 장시간 동안 볼밀에서 파쇄가 활석을 활성화시키는 효과가 있는 것으로 판단되었다.

#### 실험결과 및 고찰

사포나이트 합성실험은 반응용액의 pH, 압력, 반응시간 및 화학조성 등을 변화시키면서 합성상의 변화를 관찰하였다. 온도 및 회전속도는  $230^\circ\text{C}$ 와 180 rpm으로 고정하였다. 압력은 용액의

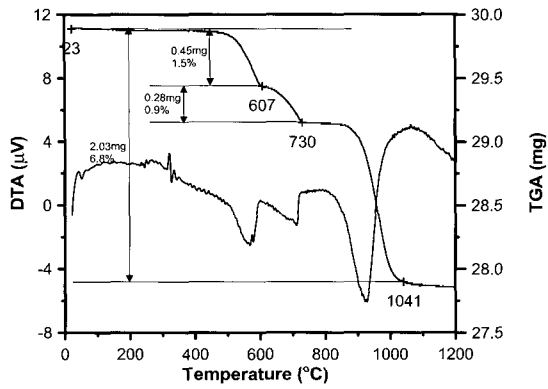


Fig. 4. DTA and TGA patterns of talc.

충진률을 조절하여 발생하는 자체압력을 이용하였다.

수열 반응시간을 20시간, 온도와 압력 조건을 각각 230 °C 및 25 kgf/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 하고, Mg-사포나이트의 화학양론적 조성에 필요한 Na<sub>2</sub>O의 양에 약 두배를 첨가하여 열처리한 시료를 출발물질로서 사용한 조건하에서 pH를 9이하, 9~10 및 13 이상으로 변화시키면서 생성상들을 관찰하였다(Fig. 6). pH는 합성 전의 pH 보다 합성 후 pH가 0.5~1 정도 증가하는 양상을 보였다. 합성 후의 pH가 9 보다 적은 경우, 알칼리성이 낮으므로 반응 진행속도가 낮아서 사포나이트가

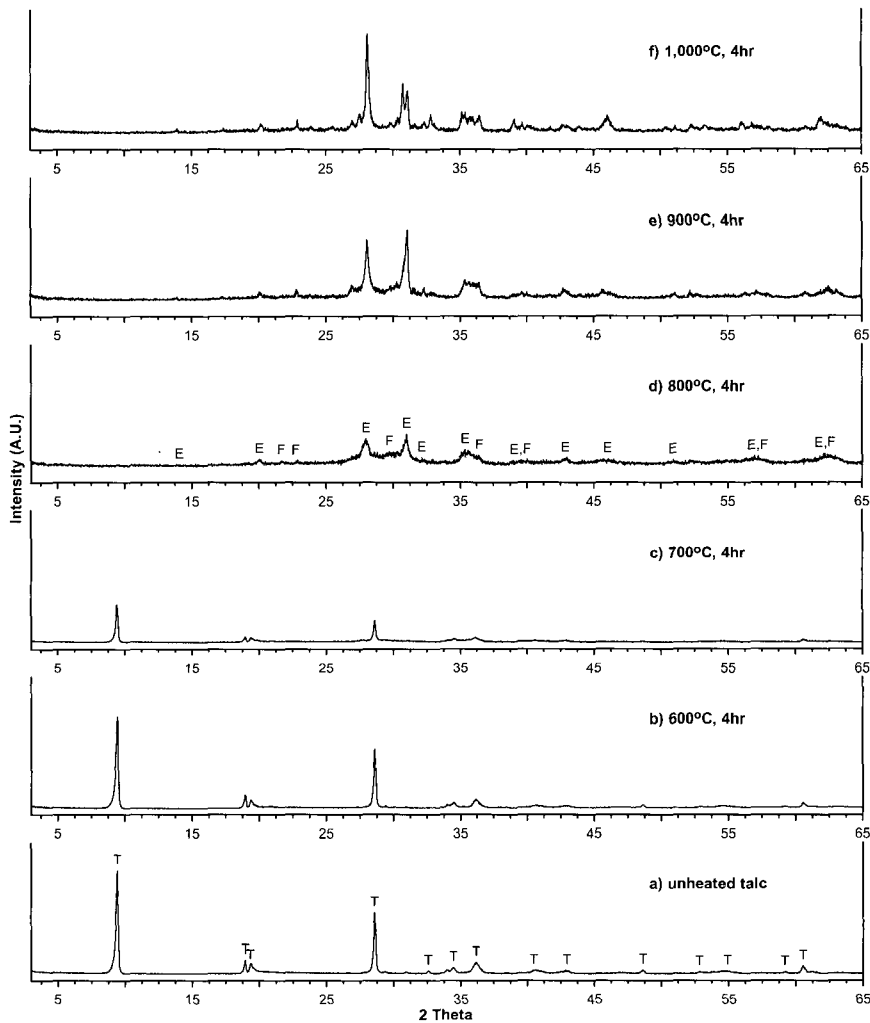


Fig. 5. XRD patterns of talc heat-treated at various temperatures (T: talc, E: enstatite, F: forsterite).

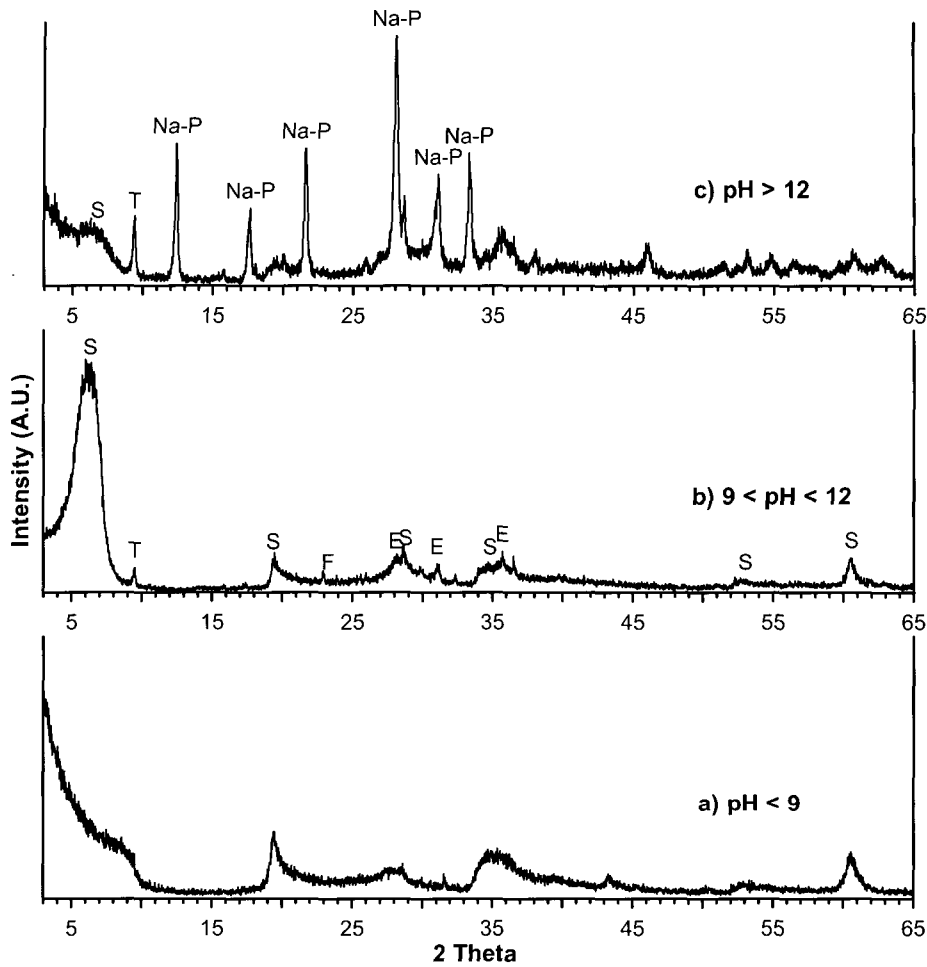


Fig. 6. XRD patterns of synthetic products depending on pH (T: talc, S: saponite, E: enstatite, F: fosterite, Na-P: Na-p type zeolite).

합성되지 않았다. 또한, 반응 후 pH가 12 보다 큰 경우, 즉 알칼리성이 높은 경우, 사포나이트 보다 Na-P형 제올라이트 상이 우세하였다. 따라서, 반응 전후의 pH의 차이를 고려하여, 조성에 따라 HCl 및 NH<sub>4</sub>OH 등을 첨가하여, 반응 전의 pH를 조절하여 반응시켰다. 반응시간, 온도, 압력 조건을 위와 같이 일정하게 고정시킨 경우, pH 10 정도의 수열합성 조건에서 비교적 우수한 사포나이트가 합성되었다(Fig. 6-b, Fig. 7). 사포나이트 외에 출발 시료에서 남아 있던 미량의 활석, 엔스터타이트 및 포스터라이트가 공존하고 있음이 관찰되었다.

온도와 압력 조건을 각각 230 °C 및 25 kgf/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 하고, pH를 10으로 고정시킨 조건

하에서 반응시간을 10, 20, 40 및 60시간으로 증가시키면서 반응시간이 사포나이트 합성에 미치는 영향을 관찰하였다(Fig. 8). 출발물질의 화학 조성은 Mg-사포나이트의 화학양론적 조성에 필요한 Na<sub>2</sub>O의 양에 약 두 배를 첨가하여 사용하였다. 실험결과, 반응시간의 증가에 따라 생성되는 사포나이트의 결정도가 향상되었고 양질의 사포나이트 합성을 위하여 약 40시간이 소요되는 것으로 판단되었다.

합성된 사포나이트에 대한 DTA 분석결과, 102 °C, 137 °C 및 809 °C에서 흡열반응, 834 °C에서 발열반응이 관찰되었다. TGA 분석, 158 °C에서 9.1%, 859 °C에서 4.4%의 중량감소를 나타내어, 전체적으로 13.5%의 중량감소가 관찰되어(Fig. 9)

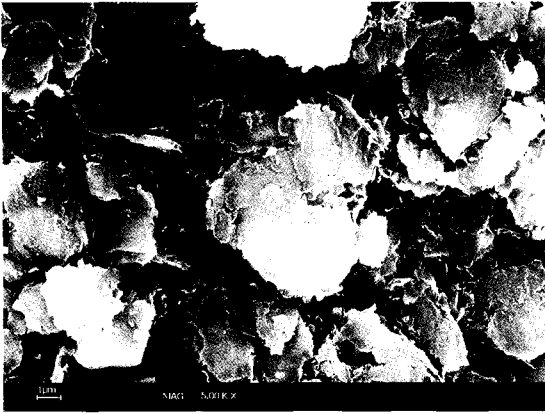


Fig. 7. SEM image of the saponite synthesized from talc by hydrothermal method.

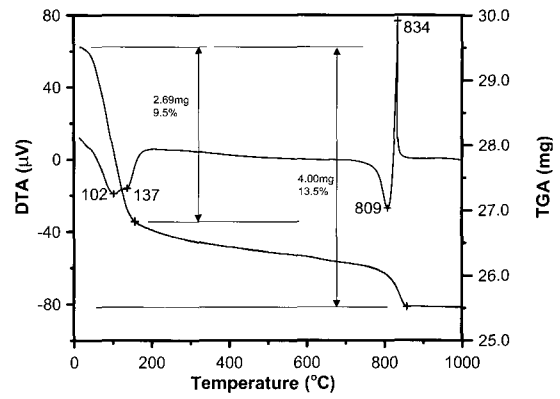


Fig. 8. DTA and TGA patterns of the saponite synthesized from talc by hydrothermal method.

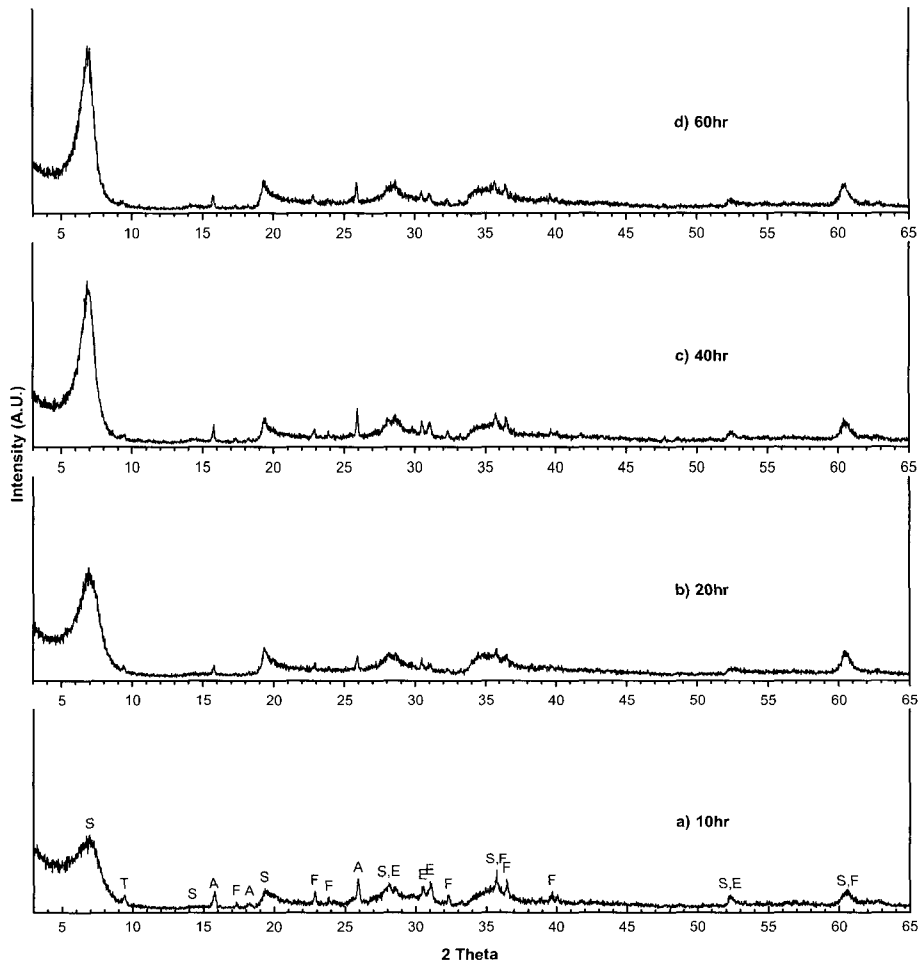


Fig. 9. XRD patterns of synthetic products depending on reaction time (T: talc, F: fosterite, E: enstatite, A: analcime, S: saponite).

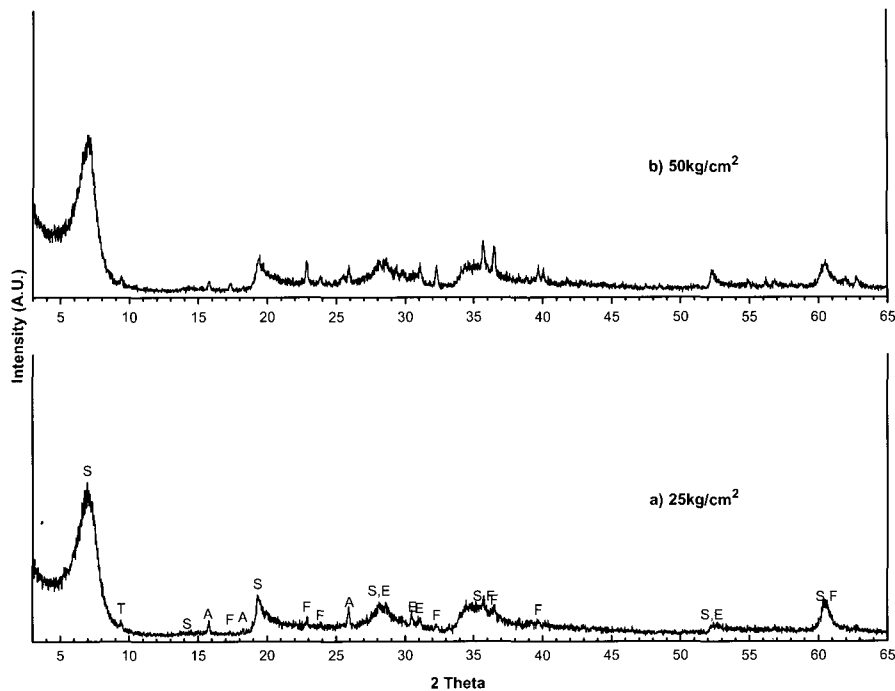


Fig. 10. XRD patterns of synthetic products depending on pressures (T: talc, F: fosterite, E: enstatite, A: analcime, S: saponite).

기존의 사포나이트 열분석 결과(Post, 1984)와 일치하였다.

또한, 온도 및 반응시간 등의 실험조건을 각각 230 °C 및 20시간으로 일정하게 하고, 용액의 pH는 10 그리고 출발물질의 화학조성을 전과 같이 고정시킨 조건하에서 충진률 만을 변화시켜 자생압력을 25에서 50 및 75 kgf/cm<sup>2</sup>으로 증가하여 반응시켰다. 실험결과, 압력은 사포나이트의 합성에 큰 영향을 미치지 못했다(Fig. 10).

화학조성의 변화에 따른 실험결과를 관찰하기 위해 활석에 Na<sub>2</sub>O의 조성을 300~400% 과잉 첨가하여 800 °C에서 4시간 동안 가열하여 출발물질로 사용하였다. 온도와 압력 조건은 각각 230 °C 및 25 kgf/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 하고, pH는 10으로 반응시간은 20시간으로 고정시킨 조건하에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 3배 혹은 4배 과잉 첨가한 시료에 대해 수열조건에서 합성실험을 수행하였다. 실험결과, 상술한 실험결과들과 거의 동일하였으나 Na<sub>2</sub>O 성분의 과잉 첨가에 의해 제올라이트의 일종인 아날심이 추가로 생성되었으며 Na<sub>2</sub>O 성분의 양에 비례하여 아날심의 회절강도가 증가하였다.

또한, 300시간 동안 볼밀에서 파쇄한 시료를

위의 실험결과 가장 양호한 것으로 판단되는 조건, 즉 온도, 압력, 반응시간이 각각 230 °C, 25 kgf/cm<sup>2</sup>, 20시간 등의 수열조건에서 합성을 수행하였으나, 활석은 전혀 반응성이 없었다.

### 결 론

본 연구에서 활석을 출발물질로 사용하여 스�멕타이트의 일종인 사포나이트를 수열합성한 실험 결과는 다음과 같다.

- 1) 사포나이트의 화학양론적 조성에 필요한 Na<sub>2</sub>O의 양보다 200~300%를 과잉 첨가하여 800 °C에서 4시간 가열하여 원료물질인 활석을 활성화하는 것이 유리하였다.
- 2) 반응온도 및 회전속도를 230 °C와 180 rpm으로 고정시킨 수열조건 하에서 반응시간, 반응압력, pH 조건을 각각 40시간, 25 kgf/cm<sup>2</sup>, 약 10으로 하였을 때, 그리고, 화학조성을 화학양론적 조성에 필요한 Na<sub>2</sub>O의 양보다 200% 과잉 추가하였을 때, 양호한 사포나이트가 합성되었다.
- 3) 생성된 사포나이트 외에 불순물로서 엔스터타이트 및 포스터라이트가 미량으로 공존하였다.



### 감사의 글

이 연구는 한국지질자원연구원 2002년도 기관  
고유사업연구의 일환으로 수행된 바, 이에 심심  
한 감사를 표한다.

### 참 고 문 헌

- Bailey, S.W. (1980) Summary of recommendations of  
AIPEA nomenclature committee: Clays and Clay  
Minerals, 28, 73-78.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1981)  
Rock-Forming Minerals, Vol. 3, Sheet Silicates,  
John Wiley & Sons, New York, 125p.
- Golden, D.C. and Dixon, J.B. (1990) Low-temperature  
alteration of palygorskite to smectite, Clays and  
Clay Minerals, 38(1), 401-408.
- Golden, D.C., Dixon, J.B., Shadfan, H., and Kip-  
penberger, A. (1985) Palygorskite and saponite  
alteration to smectite under alkaline conditions,  
Clays and Clay Minerals, 33(1), 44-50.
- Granquist, W.T. and Pollack, S.S. (1960) A study of  
synthesis of hectorite, Clays and Clay Minerals, 8,  
150-169.
- Kloprogge, J.T., Komarneni, S., and Amonette, J.E.  
(1999) Synthesis of smectite clay mineral: A critical  
review, Clays and Clay Minerals, 47(5), 529-554.
- Neumann, B.S. (1971) Synthetic hectorite-type clay  
minerals, US patent 3,586,478.
- Orleman, J.K. (1972) Process for producing synthetic  
hectorite-type clay, US patent 3,660,407.
- Post, J.L. (1984) Saponite from near Ballart, Cali-  
fornia, Clays and Clay Minerals, 32, 147-153.
- Saiki, H. (1997) 合成スメタイトの技術開発, JETI,  
45(10), 157-160.
- 日本粘土學會編, (1987) 粘土ハンドブック, 技報堂,  
931p.
- 鳥居一雄 (1996) 합성 smectite의 신전개, 화학기술뉴  
즈, 3(5), 68-73.

---

2003년 3월 19일 원고접수, 2003년 6월 9일 게재승인.